

Rec'd PCT/PTO 08 JUN 2005

ST/IB 03 / 0 5 7 8 2

05. 12. 03



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 18 DEC 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02102754.5

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr.:
Application no.: 02102754.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 13.12.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Philips Corporate Intellectual Property GmbH
Habsburgerallee 11
52064 Aachen
ALLEMAGNE
Koninklijke Philips Electronics N.V.
Groenewoudseweg 1
5621 BA Eindhoven
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Organisches elektrolumineszentes Bauteil mit Triplett-Emitter-Komplex

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

H05B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK

BESCHREIBUNG

Organisches elektrolumineszentes Bauteil mit Triplett-Emitter-Komplex

Die Erfindung betrifft ein organisches elektrolumineszentes Bauteil für Leuchtanzeigen, Leuchten, Festkörperlaser, Monitore oder Bildschirme.

5

LEDs nach dem Stand der Technik sind in der Regel Halbleiterdioden, also Dioden für deren Aufbau anorganische Halbleiter wie dotiertes Zinksulfid, Silizium, Germanium oder III-V-Halbleiter, z. B. InP, GaAs, GaAlAs, GaP oder GaN mit entsprechenden Dotierungen verwendet werden.

10

Seit einigen Jahren wird an der Entwicklung von Lumineszenzstrahlungsquellen gearbeitet, deren Emittiermaterial kein anorganischer Halbleiter, sondern ein organisches elektrisch leitendes Material ist.

15 Elektrolumineszente Bauteile mit leuchtenden Schichten, die aus organischen Materialien aufgebaut sind, sind Lichtquellen aus anorganischen Materialien in einigen Eigenschaften deutlich überlegen. Ein Vorteil ist ihre leichte Formbarkeit und hohe Elastizität, die etwa für Leuchtanzeigen und Bildschirme neuartige Anwendungen ermöglicht. Diese Schichten können leicht als großflächige, flache und sehr dünne Schichten hergestellt werden, für die zudem der Material-

20 einsatz gering ist.

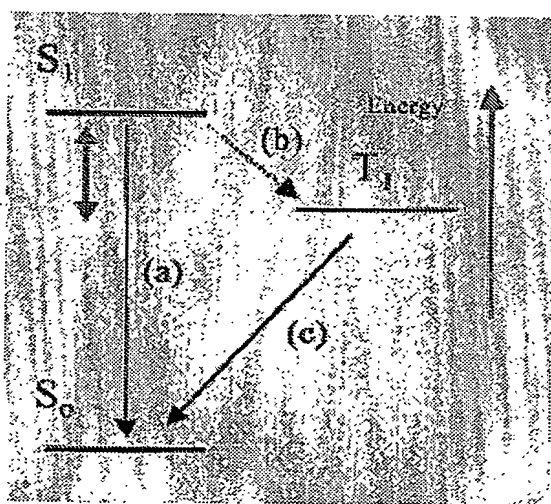
Organische elektrolumineszente Bauteile können daher als großflächige Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, im Bereich der Anzeigeelemente, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik eingesetzt werden.

25

Sie zeichnen sich auch durch eine bemerkenswert große Helligkeit bei gleichzeitig kleiner Ansteuerspannung aus.

Weiterhin kann die Farbe des emittierten Lichtes durch Wahl der lumineszierenden Substanz in weiten Bereichen von ca. 400 nm bis ca. 650 nm variiert werden. Diese Farben fallen durch ihre Luminanz auf.

- 5 Man hat auch schon Kombinationen von elektrisch leitenden organischen Materialien mit metallo-organischen Verbindungen der Seltenerdmetalle und anderer Übergangsmetalle mit einem emittierenden Triplett-Zustand, sogenannte Triplett-Emitter-Komplexe, für Lumineszenzstrahlungsquellen eingesetzt.
- 10 In diesen Triplett-Emitter-Komplexverbindungen liegen die Energieniveaus so zueinander, dass es zwei nach den Spinauswahlregeln mindestens teilweise erlaubte Möglichkeiten für strahlende Übergänge zwischen zwei Energieniveaus gibt.



BEST AVAILABLE COPY

- 15 Die Energieniveaus der Triplett-Emitter-Komplexverbindungen umfassen einen Grundzustand (ground state) S_0 , bei dem alle Valenzbänder gefüllt und alle Leitungsbänder leer sind. Die beiden niedrigsten angeregten Zustände sind der erste angeregte Singulett Exciton Zustand S_1 und der erste Triplett-Zustand T_1 . Der Triplett-Zustand liegt um den Betrag der Austauschenergie niedriger als der Singulettzustand. Der strahlende Übergang a) ist ein starker und effizienter Singulett-Exciton-Übergang, ein Lumineszenz- bzw. Fluoreszenz-Übergang.
- 20

Dagegen ist der Übergang c) von T_1 in den S_0 Grundzustand normalerweise spinverboten und deshalb langsam und ineffizient. In den Triplett-Emitter-Komplexen tritt eine Spin-Bahn-Kopplung (Spin-orbit coupling) auf, die zu einer Vermischung der Spinzustände führt und den Übergang c) von dem Triplett exciton -Zustand T_1 in den Grundzustand S_0 , einen Phosphoreszenz-Übergang, zu einem teilweise erlaubten Übergang macht. Der Übergang b) steht für intersystem crossing.

Durch die Verwendung von Triplett Emitter Komplexverbindungen ist es möglich, die Lichtausbeute von organischen elektrolumineszenten Bauteilen zu erhöhen, weil von den bei der Rekombination von Elektronen und Löchern entstehenden Excitonen nicht nur wie beim Stand der Technik die Singulett-Excitonen, sondern auch die Triplett-Excitonen für die Lichtanregung nutzbar gemacht werden.

Aus DE 4428450 ist ein organisches elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund aus a) einer Substratschicht, b) einer ersten transparenten Elektrodschicht, c) einer oder mehreren optoelektronisch funktionellen Schichten mit c.1) gegebenenfalls einem oder mehreren p-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett-Zuständen und c.2) einem lumineszierenden Material mit einem oder mehreren metallo-organischen Komplexen eines Seltenerdmetallions mit organischen Liganden, wobei das Seltenerdmetallion einen emittierenden Zustand und die organischen Liganden ein oder mehrere Singulett-Zustände und ein oder mehrere Triplett-Zustände haben und c.3) einem oder mehreren n-leitenden, organischen Materialien mit ein oder mehreren Singulett-Zuständen und ein oder mehreren Triplett- Zuständen und d) einer zweiten Elektrode, wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand der Liganden niedriger als die energetisch niedrigsten Triplett-Zustände der n- leitenden und/oder der p-leitenden, organischen Materialien und über dem emittierenden Zustand des Seltenerdmetallions liegt, bekannt.

Ein Nachteil der oben genannten Bauteile ist ihr geringer Wirkungsgrad. Der geringe optische Wirkungsgrad geht einher mit einer erhöhten thermischen Belastung der Bauteile durch Ladungstransport und nichtstrahlende Übergänge, die die Bauteile mit der Zeit zerstört.

- 5 Somit besteht eine anhaltende Herausforderung, die Effizienz und die Lebensdauer von organischen elektrolumineszenten Bauteilen mit Triplett-Emitter-Komplexverbindungen zu verbessern.

- 10 Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, ein organisches elektrolumineszierendes Bauteil mit einem elektrisch leitenden, organischen Material als Matrix und einer metallo-organischen Metallkomplexverbindung als Emitter mit hoher Lichtausbeute und langer Lebensdauer zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst

- 15 durch ein organisches, elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund, das
- a) eine erste transparente Elektrodenschicht,
 - b) eine Mischschicht mit
 - b.1) einer Matrix aus einem leitenden, organischen Material mit einem oder mehreren Singulett-Zuständen und einem oder mehreren Triplett-Zuständen, ausgewählt aus der Gruppe
- 20 der p-leitenden und n-leitenden organischen Materialien
- b.2) einem lichtemittierenden Material in dieser Matrix, das eine metallo-organischen Komplexverbindung mit einem emittierenden Triplett-Zustand enthält, und
 - c) eine zweite Elektrode umfasst,
- 25 wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand des leitenden organischen Materials mit einer Energiedifferenz E_1 über dem emittierenden Triplett-Zustand der metallo-organischen Komplexverbindung liegt.

Die Erfindung beruht auf dem Grundgedanken, dass die Lichtausbeute eines organischen elektrolumineszenten Bauteils erhöht wird, wenn der Energietransfer von dem emittierenden

Triplett-Zustand der metallo-organischen Komplexverbindung auf die Matrix verhindert wird. Die Wahrscheinlichkeit eines unerwünschten strahlenlosen Überganges in der Matrix sinkt und es werden mehr Triplett-Excitonen für die Lichtanregung nutzbar gemacht.

- 5 Ein erfindungsgemäßes organisches elektrolumineszentes Bauteil zeichnet sich daher durch eine überraschend erhöhte Lichtausbeute aus. Außerdem weist es eine sehr gute thermische Stabilität auf und es lässt sich mit einfachen Verfahren herstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die Energiedifferenz $E_t \geq 2000$
10 cm^{-1} ist.

In einem derartigen organischen elektrolumineszenten Bauteil mit einer Mischschicht, die ein leitendes, organisches Material mit einem oder mehreren Singulett-Zuständen und einem oder mehreren Triplett-Zuständen, ausgewählt aus der Gruppe der p-leitenden und n-leitenden
15 organischen Materialien und eine metallo-organischen Komplexverbindung mit einem emittierenden Triplett-Zustand mit der angegebenen relativen Lage der Energiezustände enthält, haben die Lumineszenz erzeugenden Vorgänge einen besonders hohen Wirkungsgrad.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das leitende organische Material
20 ein Strukturelement, das ein mit einem organischen Substituent R- in meta-Stellung substituierter Benzolring ist, umfasst.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, dass das leitende organische Material ein Strukturelement, das ein mit einem organischen Substituenten R- in meta-
25 Stellung substituiertes Biphenyl ist, umfasst.

Es kann weiterhin bevorzugt sein, dass das leitende organische Material ein Strukturelement, das ein mehrfach in meta-Stellung substituiertes Biphenyl ist, umfasst.

Das leitende organische Material kann ausgewählt sein aus der Gruppe der molekular dotierten organischen Polymeren, den halbleitenden konjugierten Polymeren, den intrinsisch leitenden organischen Polymeren, den Oligomeren und den leitenden organischen Monomeren und deren Gemischen.

5

Es ist bevorzugt, dass der Substituent R- ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Substituenten: Phenyl- und Derivate, Arylamin- und Derivate, Oxadiazol- und Derivate, Triazol- und Derivate, Triphenylamin- und Derivate, Carbazol- und Derivate, Oxadiazol- und Derivate, Triazin- und Derivate, Fluoren- und Derivate, Hexaphenylbenzol- und Derivate, Phenanthrolin- und Derivate, Pyridin- und Derivate.

10

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung weiter erläutert.

Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Ausführungsform eines organischen elektrolumineszenten Bauteils nach der Erfindung.

15

Ein organisches elektrolumineszentes Bauteil nach der Erfindung enthält in der Regel ein komplexes Schichtsystem von übereinander und teilweise nebeneinander aufgetragenen Einzelschichten, die unterschiedliche Funktionen ausüben.

20 Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten und ihrer Funktionen ist wie folgt:

1 Substrat

2 Basiselektrode / Anode

3 Löcher- injizierende Schicht

4 Löcher-transportierende Schicht

25 5. Lochblockierschicht

6 Licht- emittierende Mischschicht

7 Elektronen-transportierende Schicht

8 Elektronen-injizierende Schicht

9 Topelektrode/Kathode

10 Kontakte

11 Umhüllung, Verkapselung.

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne
5 Schichten weggelassen werden, so dass eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt.

Im einfachsten Fall besteht das organische elektrolumineszierendes Bauteil aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Mischschicht befindet, die alle Funktionen – inklusive die der Emission von Licht – erfüllt.

10

Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Mischschicht und der positiven Elektrode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten angeordnet werden. Ebenso können zwischen der elektrolumineszierenden Mischschicht und der negativen Elektrode eine oder mehrere Löcherinjektions- und/oder Löchertransportschichten
15 angeordnet werden.

Für organische elektrolumineszente Bauteile mit Triplett-Emitter-Komplexverbindungen nach der Erfindung wird bevorzugt ein Aufbau eingesetzt, bei der der Anode eine Schicht eines lochleitenden Materials folgt, das die Injektion von Löchern aus der Anode erleichtert und die
20 Löcher bis in eine Mischschicht transportiert. Diese besteht aus den lichtemittierenden Molekülen des Triplett-Emitter-Komplexes, eingebettet in eine Matrix aus Lochleiter. Da in fast allen Fällen die Löcher die Majoritätsladungsträger sind, sollte nach der Mischschicht eine Lochblockadeschicht folgen, in der die Löcher schlecht injiziert werden können und in der ihre Beweglichkeit gering ist. Der Lochblockadeschicht folgt eine Elektronentransportschicht,
25 deren Dicke so bemessen ist, dass das Quenching der Emission durch die metallische Kathode minimiert wird.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischschicht neben dem Triplett-Emitter-Komplex eine Matrix aus einem elektronenleitenden Material.

Die in Fig. 1 gezeigte Ausführungsform umfasst eine erste Elektrode 4 aus ITO mit Kontaktanschlüssen 3, eine elektrolumineszente Mischschicht 7, eine löchertransportierende Schicht 6, eine elektronentransportierende Schicht 9, eine Lochblockadeschicht 8 und eine zweite Elektrode aus Al 5. Das organische elektrolumineszente Bauteil ist weiterhin mit einer Schutzschicht 10 bedeckt. Bevorzugt ist sie auf einem optisch transparenten Substrat 1 mittels einer haftungsvermittelnden Schicht aus SiO_2 2 aufgebracht.

Der Schichtverbund kann auch auf einem Substrat aus Glas, Quarz, Keramik, Kunstharz oder einer durchsichtigen, flexiblen Plastikfolie angeordnet sein. Geeignete Kunstharze sind z.B. Polyimide, Polyethylenterephthalate und Polytetrafluoroethylene.

Die elektrolumineszierende Mischschicht 7 kann als Matrix ein leitfähiges Monomer, Oligomer oder Polymer enthalten. Je nach Art des verwendeten organischen Materials in der elektrolumineszierenden Schicht 7 werden die Vorrichtungen als SMOLEDs (Small Molecule Organic Light Emitting Diodes), OLEDs bzw. auch als PolyLEDs bezeichnet.

Die elektrolumineszierende Mischschicht 7 kann in mehrere Farbpixel, welche Licht in den Farben Rot, Grün und Blau emittieren, unterteilt sein. Zur Erzeugung von farbigem Licht kann das Material in der elektrolumineszierenden Schicht 7 mit fluoreszierenden Farbstoffen dotiert werden oder es wird eine entsprechend emittierende Triplett-Emitter-Komplexverbindung als Material in der elektrolumineszierenden Schicht 4 verwendet. In einer anderen Ausführungsform wird in der elektrolumineszierenden Schicht 4 eine Triplett-Emitter-Komplexverbindung verwendet, die Licht in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert. Durch Farbfilter wird aus dieser breitbandigen Emission Licht in einer der drei Grundfarben Rot, Grün oder Blau erzeugt.

Als Material für die transparente Anode, von der aus Löcher in die p-leitende Schicht injiziert werden, sind Metalle, Metalloxide oder elektrisch leitende organische Polymere mit hoher Austrittsarbeit für Elektronen geeignet. Beispiele sind dünne, transparente Schichten aus indiumdotiertem Zinnoxid (ITO), Gold oder Polyanilin.

Als Werkstoff für die Kathode werden Metalle mit niedriger Austrittsarbeit eingesetzt, da von der Kathode her Elektronen in die n- leitende Schicht injiziert werden müssen. Solche Metalle sind beispielsweise Aluminium, Magnesium und Legierungen von Magnesium mit Silber oder Indium sowie Calcium.

5

Das organische elektrolumineszierende Bauteil umfasst eine Mischschicht mit einer Matrix aus einem leitenden, organischen Material mit einem oder mehreren Singulett-Zuständen und einem oder mehreren Triplett-Zuständen, ausgewählt aus der Gruppe der p-leitenden und n-leitenden organischen Materialien und einem lichtemittierenden Material in dieser Matrix, das eine metallo-organischen Komplexverbindung mit einem emittierenden Triplett-Zustand enthält, wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand des leitenden organischen Materials mit einer Energiedifferenz E_t über dem emittierenden Triplett-Zustand der metallo-organischen Komplexverbindung liegt.

10

15 Bei der Auswahl der Komponenten für die Matrix und für den Triplett-Emitter-Komplex kommt es nicht auf die absoluten Werte der Energieniveaus , sondern auf deren relative Lage zueinander an.

Die erfindungsgemäß verwendeten leitenden, organischen Materialien mit einem oder

20

mehreren Singulett-Zuständen und einem oder mehreren Triplett-Zuständen, ausgewählt aus der Gruppe der p-leitenden und n-leitenden organischen Materialien sind bevorzugt konjugierte Diene mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen, die als Strukturelement ein in meta-Stellung substituiertes Biphenyl enthalten.

25

Konjugierte Diene besitzen ein delokalisiertes π -Elektronensystem entlang der Hauptkette . Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem organischen Material Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

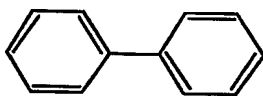
Die optischen und elektronischen Eigenschaften π -konjugierter Moleküle sind stark von der Konfiguration der Hauptkette abhängig. Eine Verringerung der konjugativen Wechselwirkung ist gekoppelt mit einer drastischen Veränderung der optischen und elektronischen Eigenschaften des Materials.

5

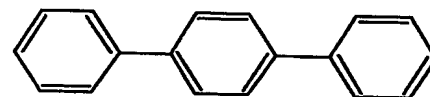
Der Einfluss der meta-Substitution auf die Energie des ersten Triplett-Niveaus in einem organischen Material, das ein in meta-Stellung substituiertes Biphenyl als Strukturelement eines konjugierten Diens enthält, wird zuerst an Monomeren und Oligomeren, insbesondere an Oligo-phenylen, gezeigt.



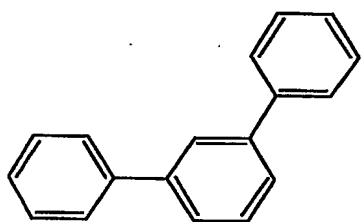
Benzol: $T_1 = 29500 \text{ cm}^{-1}$



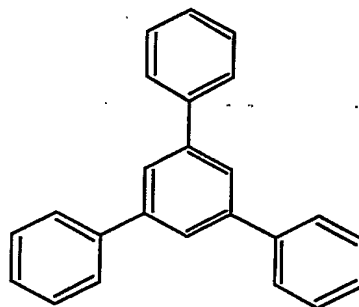
Biphenyl: $T_1 = 22900 \text{ cm}^{-1}$



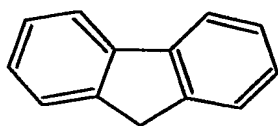
p-Terphenyl: $T_1 = 20400 \text{ cm}^{-1}$



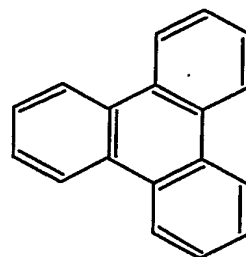
m-Terphenyl: $T_1 = 22500 \text{ cm}^{-1}$



1,3,5-triphenylbenzol: $T_1 = 22500 \text{ cm}^{-1}$



Fluoren: $T_1 = 23600 \text{ cm}^{-1}$



Triphenylen: $T_1 = 23400 \text{ cm}^{-1}$

In der Reihe Benzol → Biphenyl → para-Terphenyl sinkt das Triplett-Niveau von 29500 cm⁻¹ bis auf 20400 cm⁻¹, was für eine Anwendung in OLEDs mit grünen oder blauen Triplett

- 5 Emittern zu wenig ist. Betrachtet man das m-Terphenyl, so sieht man, dass das Triplett-Niveau mit 22500 cm⁻¹ nur wenig unter dem des Biphenyl mit 22900 cm⁻¹ liegt.

Offenbar führt eine solche Kopplung in meta-Stellung zu einer Störung der Resonanz zwischen den Pi-Elektronensystemen der Benzolringe und damit auch zu einer Anhebung des Triplett-

- 10 Niveaus.

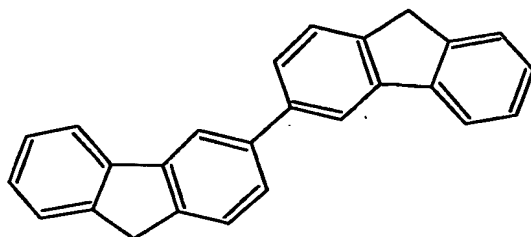
Koppelt man an den mittleren Phenylring eine weitere Phenyleinheit, so erhält man 1,3,5-Triphenylbenzol, wobei die Lage des Triplett-Niveaus unverändert bleibt.

- 15 Wie der Vergleich von Fluoren und Triphenylen zeigt, beeinflusst eine Kopplung in ortho-Stellung ebenfalls das Triplett-Niveau nicht oder nur wenig.

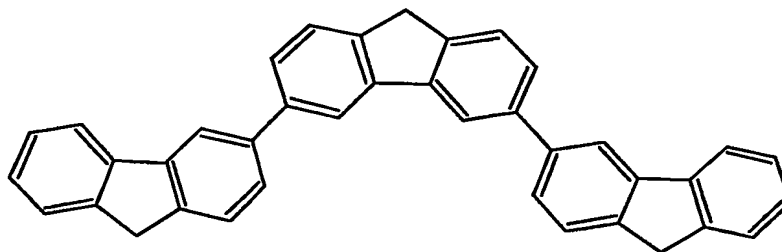
Wendet man das Prinzip der Kopplung in Meta-Stellung konsequent auf Fluoren an, so ergeben sich die untenstehenden bi- und tri-Fluoren Varianten, bei denen ebenfalls ein hohes

- 20 Triplett-Niveau, vergleichbar mit dem von Fluoren, erreicht wird.

Setzt man diese Reihe fort, so kommt man zum „Poly-meta-Fluoren“.



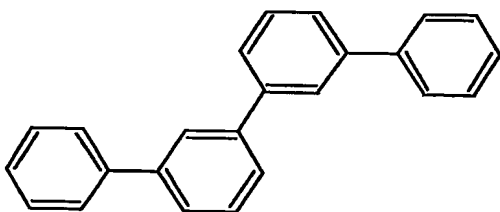
"meta-bi-Fluoren"



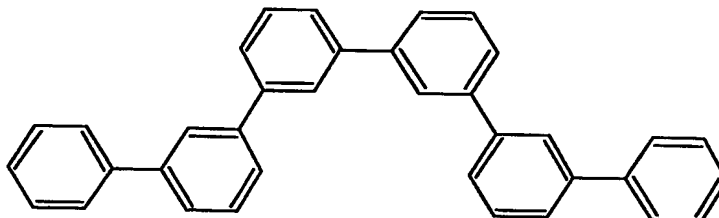
"meta-tri-Fluoren"

5

Das gleiche Prinzip kann auch auf andere Polyphenyle angewendet werden.



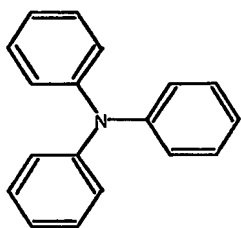
"meta-bi-Biphenyl"



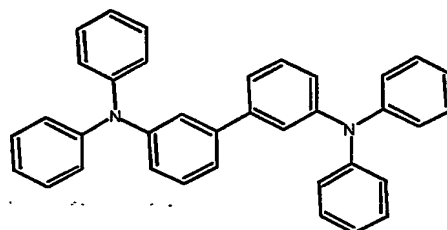
"meta-tri-Biphenyl"

10

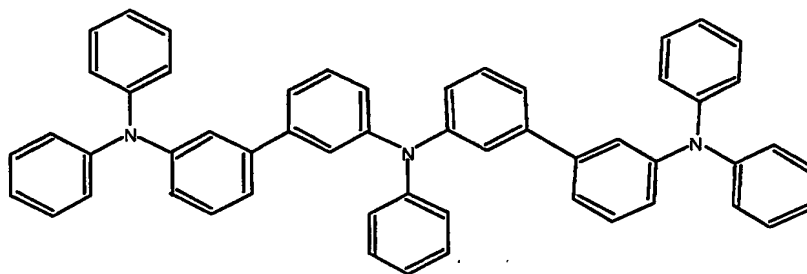
Bevorzugt ist die Anwendung des Prinzips auf Lochleiter



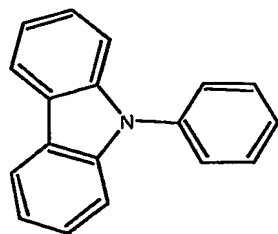
1.) Triphenylamin: $T_1 = 24500 \text{ cm}^{-1}$



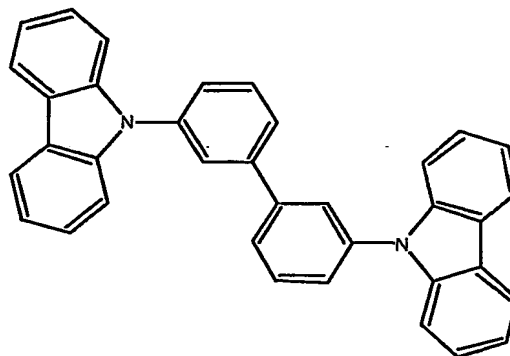
2.) 2 Triphenylamin-Einheiten über die meta-Stellung gekoppelt



3.) 3 Triphenylamin-Einheiten über die meta-Stellung gekoppelt



4.) 9-phenyl-9*H*-carbazole

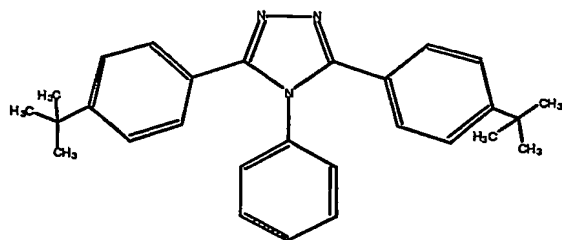


5.) 2 Phenyl-Carbazol-Einheiten über die meta-Stellung gekoppelt

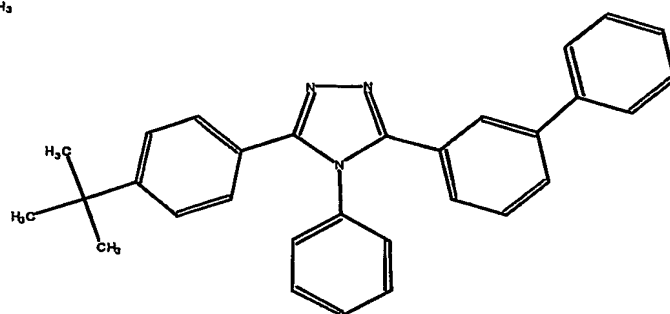
Das Triphenylamin ist der Baublock für eine ganze Reihe von exzellenten Lochleitern. Einer der bekanntesten ist das TPD, das man sich aus zwei Triphenylamineinheiten zusammengesetzt
5 vorstellen kann, die in para-Stellung gekoppelt sind. Durch diese Kopplung entsteht jedoch eine zentrale Biphenyleinheit im TPD, die die π -Elektronen über das gesamte Molekül gut verbindet. Resultat ist eine starke Absenkung des Triplett-Niveaus: von 24500 cm^{-1} beim Triphenylamin auf 19200 cm^{-1} bei TPD. Koppelt man die beiden Triphenylamineinheiten jedoch über die meta-Stellung der beiden zentralen Phenylringe (2.), so bleibt das Triplett-
10 Niveau fast erhalten. Man kann weitere Triphenylamin-Einheiten in meta-Stellung anfügen (3.), ohne das Triplett-Niveau zu senken. Insbesondere ist auf diese Weise möglich, ein lochleitendes Polymer mit hohem Triplett zu erhalten.

Das gleiche Prinzip lässt sich auch auf andere, lochleitende Gruppen wie z. B. die Phenyl-
15 Carbazolgruppe, übertragen.

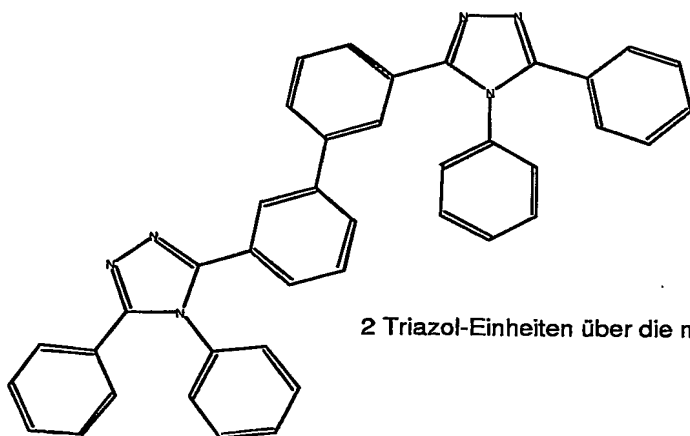
Es ist auch die Verwendung von elektronenleitenden Materialien in Verbindung mit Triplett-Emittern möglich.



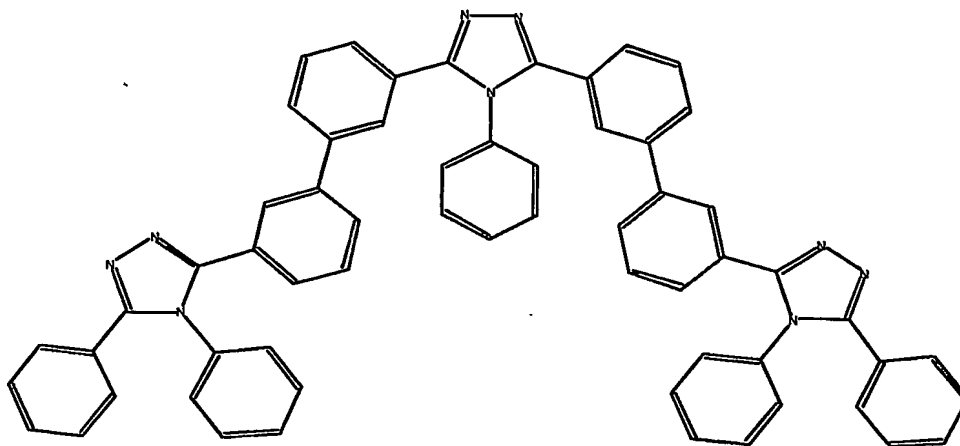
Triazole: $T_1 = 23100 \text{ cm}^{-1}$



Triazol-Einheit mit über die meta-Stellung gekoppeltem Phenylring

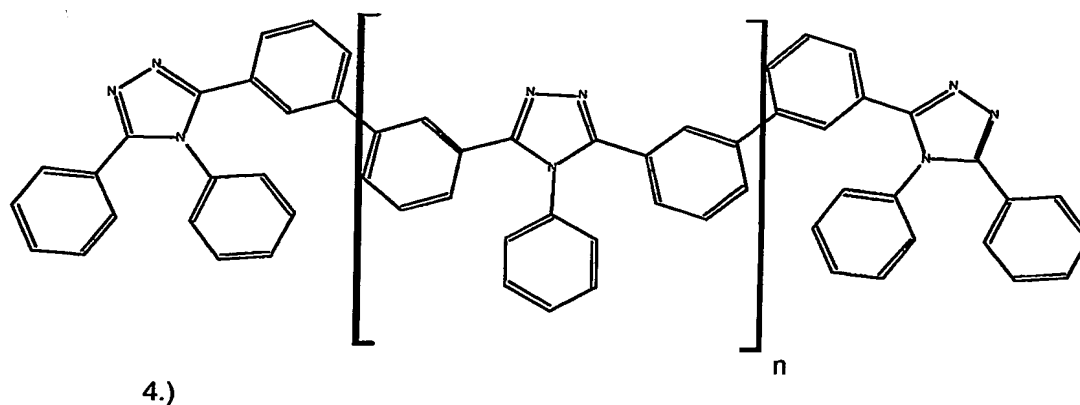
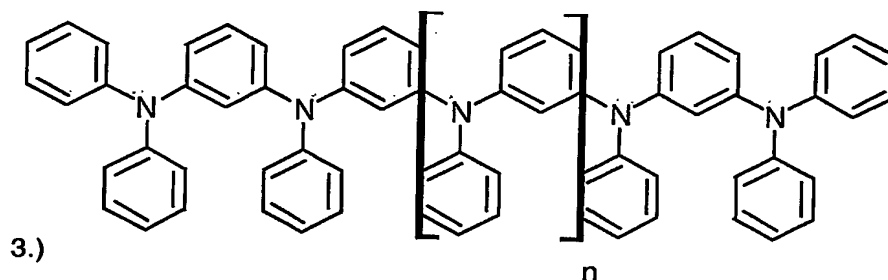
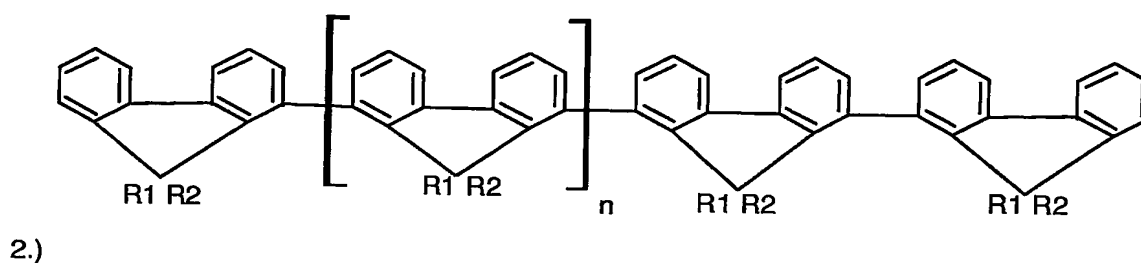
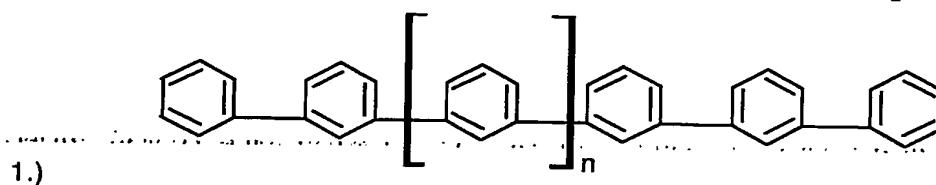


2 Triazol-Einheiten über die meta-Stellung gekoppelt



3 Triazol-Einheiten über die meta-Stellung gekoppelt

Bekannte Elektronenleiter sind Oxadiazole und das oben abgebildete Triazol, bei denen das Triplett-Niveau noch recht hoch liegt. Fügt man jedoch eine Phenylgruppe in para-Stellung ein, so sinkt die Triplett-Energie drastisch ab. Diesen Verlust vermeidet eine Kopplung über die meta-Stellung. Analog zu den Lochleitern kann man auch mehrere Triazol-Einheiten über die meta-Stellung koppeln und so ebenfalls zu Polymeren mit hohem Triplett kommen.



Man das Prinzip der Kopplung über die meta-Stellung auch zur Herstellung von Polymeren mit hohem Triplet nutzen, wobei die vier Beispiele nur einen kleinen Ausschnitt aus den möglichen Strukturen zeigen. 1.) und 2.) sind Strukturen, die nur aus Phenylgruppen bestehen und die erfahrungsgemäß überwiegend Elektronentransporteigenschaften haben sollten. 3.)
5 zeigt einen prototypischen Lochleiter aus Triphenylamineinheiten; 4.) einen Elektronenleiter aus Triazolen.

Die Mischschicht enthält weiterhin in der Matrix eine lichtemittierende Triplet-Emitter-Komplexverbindung.

10

Als lichtemittierende Triplet-Emitter-Komplexe werden bevorzugt metallo-organische Komplexe von Seltenerdmetallen und Platinmetallen mit organischen Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Liganden verwendet. Unter metallo-organischen Komplexen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Komplexe mit den genannten organischen Liganden verstanden
15 werden, bei denen die Bindung über die Heteroatome erfolgt. Je nach gewünschter Farbe des emittierten Lichtes können auch mehrere Seltenerdmetallkomplexverbindungen verwendet werden. Es können auch Seltenerdmetallkomplexe verwendet werden, die nicht sublimierbar oder nicht elektrisch leitend sind.

20 Es ist bevorzugt, dass die Liganden des Seltenerdmetallions chelatisierende Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffliganden sind. Derartige Komplexe zeichnen sich durch intensive Energieübertragung und durch die Darstellbarkeit reiner Farben aus.

Besonders effizient sind die Chelatkomplexe der Seltenerdmetalle mit den Anionen aromatischer Carbonsäuren, z. B. Terbiumbenzoat, Europiumcinnamat, weiterhin die Picolinate,
25 Dipicolinate, Dithiocarbamate oder auch Europium-8-hydroxy-chinolat, oder Chelatkomplexe mit aliphatischen oder aromatischen Acetylacetonaten und Diketonate.

Das Seltenerdmetallion kann beispielsweise aus der Gruppe Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} und Pr^{3+} ausgewählt sein.

Das Platinmetall kann beispielsweise aus der Gruppe Iridium $^{3+}$ und Pt^{2+} ausgewählt sein.

5

Mit Europium- und Samariumkomplexen kann rote, mit den Terbiumkomplexen grüne und mit den Thulium- und Dysprosiumkomplexen blaue Fluoreszenz erzeugt werden.

Die Konzentration der genannten Seltenerdmetallkomplexe sollte 20 Molprozent nicht
10 übersteigen, um die Transporteigenschaften der leitenden organischen Polymeren nicht zu beeinflussen, denn die genannten Seltenerdmetallverbindungen sind zumeist Isolatoren.

Es ist aber auch möglich, Triplett-Emitter-Komplexe mit Liganden zu verwenden, die selber
Transporteigenschaften haben. Solche Liganden sind beispielsweise die Carbonsäuren von
15 Diphenylamin oder Triphenylamin wie Diphenylamin-2-carbonsäure oder Diphenylamin-2,2-dicarbonsäure.

Neben den n- und p-leitenden organischen Materialien, die die Matrix für den metallo-organischen Triplett-Emitter-Komplex bilden, kann das organische elektrolumineszente Bauteil
20 weitere n- und p-leitende Materialien in der Matrixschicht oder in separaten Schichten enthalten.

Für die p-leitende Schicht werden als weitere p-leitende Materialien molekular dotierte organische Polymere, intrinsisch leitende organische Polymere, d. h. Polymere mit Eigenleitfähigkeit
25 oder leitfähige organische Monomere verwendet. Für p-leitende Schichten ohne elektrolumineszierende Zusätze sind auch Poly(p-Phenylvinyl) und dessen Derivate oder Poly(methylphenylsilan) geeignet. In Schichten mit elektrolumineszierenden Zusätzen stört allerdings deren Fähigkeit zu nichtstrahlenden Übergängen aus dem T_1 -Zustand.

Als weitere p-leitende organische Monomere können für die vorliegende Erfindung beispielsweise Triphenylamin mit T_1^P von ca. 24 500 cm^{-1} , Tritoluolamin mit T_1^P von ca. 24 000 cm^{-1} oder Triphenyldiamin mit T_1^P von ca. 18 000 cm^{-1} verwendet werden.

- 5 Als weitere leitende organische Materialien werden für die Schicht mit n-Leitung ebenfalls intrinsisch leitende organische Monomere und Polymere oder mit molekularer Dotierung versehene Polymere eingesetzt. Intrinsisch leitende organische Monomere, die für die elektronentransportierende Schicht geeignet sind, sind 3,4,9, 10-Perylen-tetracarboxy-bis-benzimidazol, 2-(4-Biphenylyl)-5-(tert.- butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (butyl-PBD), 2-(4-
10 Biphenylyl)-5-phenyl-1,3,4- oxadiazol (PBD) mit T_1^n von ca. 20 500 cm^{-1} oder 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (PPD) mit T_1^n von ca. 23 500 cm^{-1} und 8-Hydroxychinolin-Aluminium (Alq).

- Als weiteres n-leitendes molekular dotiertes organisches Polymere kann ein mit 8-
15 Hydroxychinolin-Aluminium (Alq) versetztes Polymethyl-metacrylat verwendet werden.

- Weitere molekular dotierten organischen Polymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, setzen sich beispielsweise aus Polymethyl-methacryl (PMMA), Polystyrol oder Bisphenol A-Polycarbonat als Matrix mit einer Dotierung aus Oxadiazolen wie 2-(4-
20 Biphenylyl)-5-(tert.- butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazol (butyl-PBD) ($T_1 \times 20500 \text{ cm}^{-1}$) und 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (PPD) ($T_1 \times 23400 \text{ cm}^{-1}$) oder Triazole wie 3,5- Diphenyl-1,2,4-triazol zusammen.

- Die p- und n-leitenden Schichten können aus Lösung aufgebracht, aufgedampft oder in situ
25 polymerisiert werden.

Die Triplett-Emitter-Komplexe können, wenn sie sich verdampfen lassen, aufsublimiert werden, gegebenenfalls zusammen mit den elektrisch leitenden, organischen Monomeren der Matrix.

Wenn sie zusammen mit einem elektrisch leitenden, organischen Polymeren aufgetragen werden sollen, ist es notwendig, beide Komponenten in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu einer Beschichtungslösung aufzulösen.

- 5 Im Betrieb wird eine Gleichstromspannung, typischerweise einige Volt, an die beiden Elektroden angelegt. Dabei liegt die erste Elektrode auf positivem Potential (Anode), die zweite auf negativem Potential (Kathode).

- Bei dem Betrieb spielen sich in der Matrix, die einen Triplett-Emitter-Komplex enthält, die folgenden Vorgänge ab:
- 10

- Von den Elektroden her werden Löcher als positive und Elektronen als negative Ladungsträger injiziert, die auf Molekülen der Matrix rekombinieren und diese damit elektronisch anregen. Auf Grund der Spinstatistik werden kleine Moleküle (im Gegensatz zu manchen Polymeren) zu 25% in den Singulettzustand angeregt, aus dem sie unter Aussendung von Licht in den Grundzustand übergehen können (Fluoreszenz). In 75% der Rekombinationen erfolgt die Anregung jedoch in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand, aus dem der strahlende Übergang in den Grundzustand verboten ist, was zu sehr langen radiativen Lebensdauern führt. Die Lichtemission aus dem Triplett-Niveau, Phosphoreszenz genannt, wird meist nur bei
- 15
- Abkühlung der Substanz auf Stickstofftemperatur beobachtet. In den Triplett-Emitter-Komplexen finden auf Grund einer Mischung von Singulett und Triplett-Zuständen auch bei Zimmertemperatur strahlende Übergänge aus dem Triplett-Zustand statt. Typischerweise ist jedoch die Lebensdauer dieses Zustands im Bereich von einer Mikrosekunde bis zu einer Millisekunde und damit sehr viel höher als der von Übergängen aus dem Singulett-Niveau.
- 20

25

Während dieser vergleichsweise langen Zeit kann die Energie auf benachbarte Moleküle übertragen werden, wenn deren Triplett- Niveau entweder niedriger liegt als das des Ausgangsmoleküls oder – falls es höher liegt – ein Übergang mittels thermischer Aktivierung möglich ist.

Wenn die Triplettenergie einmal auf andere Moleküle übertragen ist, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass sie weiter übertragen wird und letztlich für die Lichtemission verloren geht. Um die Triplettenergie in der Emitterschicht festzuhalten, enthält daher erfindungsgemäß die Matrix

5 leitende organische Materialien mit hohem Triplett-Zustand.

Um bei Zimmertemperatur einen Energieübertrag praktisch auszuschließen, liegt erfindungsgemäß der Triplett-Zustand der benachbarten Moleküle bei ≥ 2000 Wellenzahlen über dem des Rekombinationsmoleküls.

10

Sowohl großflächig leuchtende Flächen als auch hochauflösende Displays können mit organischen elektrolumineszenten Bauteilen nach der Erfindung realisiert werden.

15

PATENTANSPRÜCHE

1. Organisches, elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund, das
 - a) eine Substratschicht,
 - b) eine erste transparente Elektrodenschicht,
 - c) eine Mischschicht mit
 - 5 c.1) einer Matrix aus einem leitenden, organischen Material mit einem oder mehreren Singulett-Zuständen und einem oder mehreren Triplett-Zuständen, ausgewählt aus der Gruppe der p-leitenden und n-leitenden organischen Materialien
 - c.2) einem lichtemittierenden Material in dieser Matrix, das eine metallo-organischen Komplexverbindung mit einem emittierenden Triplett-Zustand enthält, und
 - 10 d) eine zweite Elektrode umfasst,wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand des leitenden organischen Materials mit einer Energiedifferenz E_t über dem emittierenden Triplett-Zustand der metallo-organischen Komplexverbindung liegt.
- 15 2. Organisches elektrolumineszentes Bauteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Energiedifferenz $E_t \geq 2000 \text{ cm}^{-1}$ ist.
3. Organisches elektrolumineszentes Bauteil gemäß Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet, dass das leitende organische Material ein Strukturelement, das ein mit einem organischen Substituenten R- in meta-Stellung substituierter Benzolring ist, umfasst.

4. Organisches elektrolumineszentes Bauteil gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das leitende organische Material ein Strukturelement, das ein mit einem organischen

5 Substituent R- in meta-Stellung substituiertes Biphenyl ist, umfasst.

5. Organisches elektrolumineszentes Bauteil gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Strukturelement ein mehrfach in meta-Stellung substituiertes Biphenyl ist.

10

6. Organisches elektrolumineszentes Bauteil gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das leitende organische Material ausgewählt ist aus der Gruppe der molekular dotierten
organischen Polymeren, den halbleitenden konjugierten Polymeren, den intrinsisch leitenden
15 organischen Polymeren, den Oligomeren und den leitenden organischen Monomeren und
deren Gemischen.

7. Organisches elektrolumineszentes Bauteil gemäß Anspruch 3 und 4,
dadurch gekennzeichnet,

20 dass der Substituent R- ausgewählt ist aus der Gruppe der organischen Substituenten
Phenyl und Derivate, Arylamin und Derivate, Oxadiazol und Derivate, Triazol und Derivate,
Triphenylamin und Derivate, Carbazol und Derivate, Oxadiazole und Derivate, Triazole und
Derivate, Triazine und Derivate, Fluorene und Derivate, Hexaphenylbenzol und Derivate,
Phenanthrolin und Derivate, Pyridin und Derivate.

25

ZUSAMMENFASSUNG

Organisches elektrolumineszentes Bauteil mit Triplett-Emitter-Komplex

Organisches, elektrolumineszentes Bauteil mit einem Schichtverbund, das

- a) eine Substratschicht,
- 5 b) eine erste transparente Elektrodenschicht,
- c) eine Mischschicht mit
 - c.1) einer Matrix aus einem leitenden, organischen Material mit einem oder mehreren Singulett-Zuständen und einem oder mehreren Triplett-Zuständen, ausgewählt aus der Gruppe der p-leitenden und n-leitenden organischen Materialien
 - 10 c.2) einem lichtemittierenden Material in dieser Matrix, das eine metallo-organischen Komplexverbindung mit einem emittierenden Triplett-Zustand enthält, und
 - d) eine zweite Elektrode umfasst,wobei der energetisch niedrigste Triplett-Zustand des leitenden organischen Materials mit einer Energiedifferenz E_t über dem emittierenden Triplett-Zustand der metallo-organischen
- 15 Komplexverbindung liegt.

Fig. 1

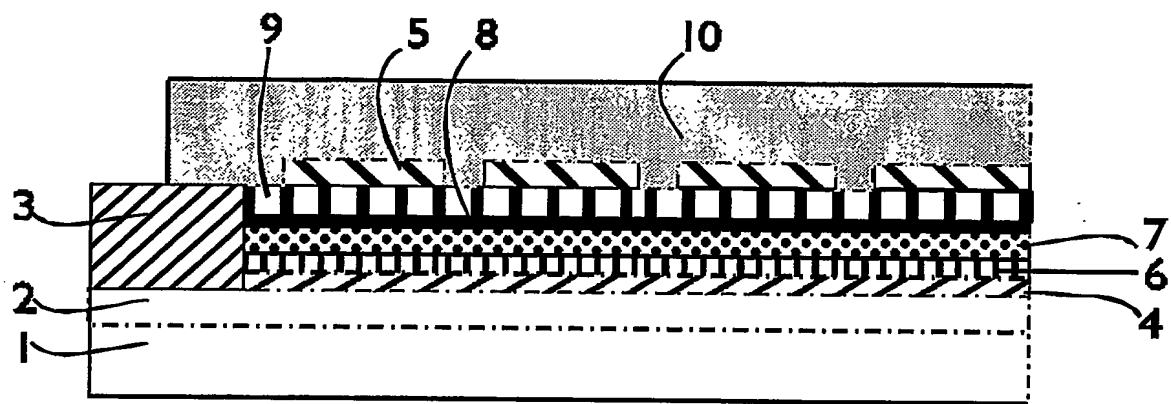
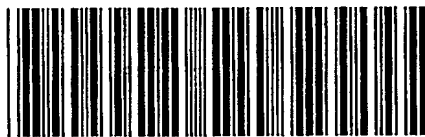


FIG. 1

PCT Application
IB0305782



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.